(11)Publication number:

09-224570

(43) Date of publication of application: 02.09.1997

(51)Int.CI.

9/00 7/00

A23D C11C 3/10

C12P

(21)Application number: 08-060290

(71)Applicant: AJINOMOTO CO INC

(22)Date of filing: 23.02.1996

(72)Inventor: YOKOMIZO KAZUHISA

HAYASHI NOBUKO

## (54) EDIBLE OIL USING PALMSTEARIN

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide safe and edible fat and oil by including palmstearin at a high ratio so as to prevent the generation of bulky crystals and lower its melting point.

SOLUTION: Fat and oil obtained by blending 75 to 5% palmstearin and 25 to 95% liquid oil of ≤30° C melting point such as soybean oil, rapeseed oil, corn oil is ester-interchanged with a lipase having 1- and 3-site specificity. The origin of the lipase having 1- and 3-site specificity which is an enzyme does not matter but one originating from microorganism such as Rhyzopus delemar is preferable. A reforming method can correspond to either of a batch system or column system and a reacting condition can be applied with a normal oil and fat reforming condition by means of an enzyme. Thus obtained enzyme reformed oil is lowered in melting point less than the temp, of human beings to become edible oil and fat.

# LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

25.02.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-224570

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
A 2 3 D	9/00	506		A 2 3 D	9/00	506	
*	7/00	500			7/00	500	
C11C	3/10			C11C	3/10		
C 1 2 P	7/64			C 1 2 P	7/64		
				審査請求	未請求	請求項の数 2	FD (全 5 頁)
(21)出顧番号	}	特願平8-60290		(71)出願人			
(22)出顧日		平成8年(1996)2			中央区京橋1丁	]15番1号	
(DD) ELIMIN H		1,774 - 1, 4-1-17		(72)発明者	横溝	和久	
						具川崎市川崎区銀 会社食品総合研究	
				(72)発明者	林伸	<b>?</b>	
					神奈川県	<b>具川崎市川崎区</b>	命木町1-1 味の
					素株式:	会社食品総合研究	<b>党所内</b>
				(74)代理人	弁理士	久保田 藤郎	(外1名)
						. <u> </u>	

# (54) 【発明の名称】 バームステアリンを利用した食用油

# (57)【要約】

【課題】 パームステアリンを高い比率で含有し、結晶 の粗大化が生起せず、かつ低融点で安全性の高い食用に 適した油脂を提供すること。

【解決手段】 パームステアリンを75~5%及び融点 30℃以下の液状油を25~95%の比率で配合した油 脂を、1、3-位特異性を有するリパーゼでエステル交 換をして得られる食用油。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 パームステアリンを75~5%及び融点30℃以下の液状油を25~95%の比率で配合した油脂を、1,3-位特異性を有するリパーゼでエステル交換をして得られる食用油。

【請求項2】 請求項1記載の食用油を原料とするショートニング又はマーガリン。

## 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明はパームステアリンを 利用した食用油に関するもので、詳しくは融点が高いた め、これまで食用にはあまり利用されていないパームス テアリンを他の油脂と配合し、酵素であるリパーゼを作 用させて改質した食用油に関するものである。

### [0002]

【従来の技術】パームステアリンは、パーム油を融解 し、温度をコントロールしながら冷却して結晶化させた 後、濾過して得られた固体部分である。一方、液体部分 は通常パームオレインと呼ばれる。パームステアリンは 通常、融点(AOCS試験法Cc-25)44~56 ℃、よう素価(AOCS試験法Cd-25) 22~49 の物性を持っている。パームステアリンは、その融点が 人間の体温より高いので、口の中で固化してしまい、食 感を著しく損ねてしまう。この結果、食用にはごく一部 の例外を除いて用いられておらず、多くは工業用の原料 となっている。一方、最近では液体油に近い物性を持っ たパームオレインが、ハンドリングがよい酸化安定性の よい油として評価され、その需要は高まる傾向にある が、パームステアリンは、上記の理由により用途が限定 されるので、生産国では在庫が過剰となっている。その ため、パームステアリンの用途開発が望まれている。

【0003】油脂の用途としてフライ油の占める割合は 大きい。フライ油に要求される機能としては、油脂の持 つ風味だけではなく、加熱に対する安定性や、揚げた商 品が長期に保存される場合には、低温での酸化に対する 安定性(自動酸化に対する安定性)が要求される。一般 的には、油脂の高度不飽和脂肪酸(植物油の場合はリノ ール酸、リノレン酸等)の含有量が少ない程、これらの 安定性は高くなる。パームステアリンはこれらの高度不 飽和脂肪酸の含有量が非常に少ないので、安定性の高い 油脂と言える。油脂の加工法の一つとして、部分水素添 加はよく知られた方法であり、液体油に部分水素添加処 理を施し、高度不飽和脂肪酸の含有量を減らして、固体 もしくは半固体の油脂を製造することができる。この手 段により、一般の植物油も上記安定性を向上させること ができる。しかしながら、部分水素添加を施した油脂を 長時間加熱(通常のフライ温度で180℃程度の温度) すると、特有の風味(通常、水添臭と呼ばれる)を発生 するので、この風味に合わない食品への使用はできな い。さらに、部分水素添加をすると、天然には殆ど存在 しないトランス酸が生成する。

【0004】近年、油脂の栄養面での研究の進展により、特に成人病等の疾病と油脂との関係が論議されている。部分水素添加によって生成するトランス酸は、飽和脂肪と並び成人病、特に心臓疾患に関与するとの説も提出されており、欧米ではトランス酸の含有量を少なくする方向での商品開発が主流となっている。このような点から、トランス酸を含有しない天然の、酸化安定性のよい固体脂としてパームステアリンの利用価値があるものと考えられる。

【0005】従来、パームステアリンを食用に供する場 合、液体油と配合するか、もしくは液体油と配合した 後、化学的にエステル交換反応を実施する等の手法が用 いられていた。しかし、食用として可能な物性を得るた めには、両者いずれの場合も液体油の配合組成を少なく とも50%以上とする必要があった。その上、これらの 方法では、後述するように、生成物に3飽和のトリアシ ルグリセロールが存在し、食用に適した物性を得られな いという課題がある。また、パームステアリンに限ら ず、パーム油由来の油脂は固体の状態で保存すると、結 晶の粗大化という問題が発生する。結晶が粗大化する と、製品表面のざらつき、ひび割れ等が発生し、著しく 商品価値を損ねることになる。そのため、パーム油由来 の油脂の配合量が制限されることになり、例えばマーガ リンでは結晶の粗大化を防止するため、パーム油の配合 比率は通常30%以下に制限されている。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記の 現状に鑑み、パームステアリンの食用への用途拡大を目 的として、パームステアリンを改質して結晶の租大化が 生起せず、低融点で安定性の高いものを開発すべく鋭意 検討した。

【0007】さて、油脂はトリアシルグリセロールが主 成分である(通常90%以上)。トリアシルグリセロー ルは、グリセリン1分子と脂肪酸3分子がエステル結合 したもので、脂肪酸の種類や比率、さらには脂肪酸がグ リセリンのどの位置に結合しているかによって、油脂の 物性は大きく影響される。一般に天然の油脂では、グリ セリンの2位置には、より不飽和結合の多い脂肪酸が結 合し、グリセリンの1位置と3位置には、より不飽和結 合の少ない脂肪酸が結合している可能性が高い。ところ で、パーム油は飽和脂肪酸の含有比率が高く、パーム油 を分別した固体部分であるパームステアリンは飽和脂肪 酸の含有比率がさらに高くなっており(通常60%以 上)、1分子中に飽和脂肪酸を2分子(2飽和トリアシ ルグリセロール)、もしくは3分子(3飽和トリアシル グリセロール)含む場合が多い。これらの分子の存在に より、パームステアリンの融点は高くなり、また分子構 造の類似したものが多くなることにより、結晶の均一 化、粗大化の問題が発生することになる。

【0008】これらの問題を解決する手段として、融点 の低い油脂(例えば液体油)を配合すること、もしくは 化学的にエステル交換を行うことが一般に行われてい る。しかし、パームステアリンは一般的には10%以上 の3飽和トリアシルグリセロールが存在しており、これ らは少量の存在でも物性(特にこれを使用した製品の食 感)に大きな影響を与える。前者の方法では、この3飽 和トリアシルグリセロールが残存してしまい、完全な解 決手段とはなりえない。また、後者の方法では、エステ ル交換により新たに3飽和トリアシルグリセロールの生 成が起きるので、これも完全な解決手段とはならない。 【0009】したがって、パームステアリンを食用に適 するように改質するためには、3飽和トリアシルグリセ ロールを如何にして減らすかということが重要である。 天然の油脂であるパームステアリンは、その 2 位置に不 飽和脂肪酸が結合している可能性が高いので、2位置の 不飽和脂肪酸は改質せずに、1位置,3位置に不飽和脂 肪酸を導入することが、最もよい解決手段になるものと 考えられる。

【0010】以上の考えに基づき、パームステアリンを液状油と配合した後、1,3-位特異性を有するリパーゼを作用させることにより、パームステアリンを食用に適する物性に改質できるという知見を得た。この結果、従来の油脂配合法や化学的エステル交換法では不可能であった、パームステアリンを高い比率で含有し、食用に適した油脂を製造することが可能となった。また、この油脂は、配合する油に部分水添脂を使用しなければ、トランス酸を含有しない固体の油となり、トランス酸の栄養面での不安を除くことができる。

#### [0011]

【課題を解決するための手段】本発明は、パームステアリンを75~5%及び融点30℃以下の液状油を25~95%の比率で配合した油脂を、1,3-位特異性を有するリパーゼでエステル交換をして得られる食用油並びに当該食用油を原料とするショートニング又はマーガリンである。

## [0012]

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明に用いるパームステアリンは、一般的には、前述した方法により製造され、前述した物性を持つものである。次に、本発明に用いる液状油は、融点が30℃以下のものであればよく、例えば大豆油、菜種油、コーンは等、室温で半固体状のパームオレイン、パーム核油とが挙げられる。また、融点30℃以下の液状油としてが挙げられる。また、融点30℃以下の液状油としてが挙げられる。また、融点30℃以下の液状油として、を発明はパームステアリンを改質することによって、本発明はパームステアリンを改質することによって、トランス酸含有量の少ない固体脂を得ることを目的としているので、あまり好ましくない。なお、液状油に要求される油脂物性に応じて2種類もしくはそれ以上の種類を配合しても構わない。

【0013】本発明において、上記油脂の配合割合は、用途などを考慮して適宜設定できるが、通常はパームステアリンを75~5%、好ましくは70~15%、液状油25~95%、好ましくは30~85%の割合で配合するのが適当である。

【0014】本発明に使用する酵素、1,3-位特異性を有するリパーゼは、その起源は問わない。好ましくは微生物由来のものがあり、例えばリゾプス・デレマー(Rhizopus delemar)由来のものが挙げられる。

【0015】改質方法は、バッチ式、カラム式いずれの対応も可能であるが、工業的には後者の方法が有利である。反応条件については特殊な点はなく、通常の酵素による油脂改質条件での対応が可能である。後述する実施例では、特開平4-65493号に記載された反応条件で改質を行った。酵素反応終了後、得られた改質油脂は、通常の油脂の精製と同様に、脱色、脱臭等の操作を行うことにより精製する。精製後は、通常の油脂と同様の使用が可能となる。

# [0016]

【実施例】次に、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらにより制限されるものではない。 実施例 1

マレーシア産の精製パームステアリン(RBDパームステアリン、融点53.5 $^{\circ}$ 、よう素価26.2)40%と菜種白絞油(味の素株式会社製、よう素価117.5)60%を配合した。この配合油の融点は50.4 $^{\circ}$ であり、人間の体温より高いため、これを食べた場合、口の中で油脂が固化してしまい、食用には適さないものであった。

【0017】この配合油を、特開平4-65493号の 実施例 1 に記載の条件に従って改質を行った。すなわ ち、陽イオン交換樹脂「WK-13」(三菱化成(株) 製)を120℃、30mmHgの減圧下で4時間乾燥処 理し、水分を約1%に調整した。リゾプス・デレマー由 来の1,3-位特異性リパーゼ(天野製薬(株)製)、 商品名:「リパーゼD」)26.6gと大豆レシチン (味の素(株)製)8gを水60mlに溶かし、担体と して1000gの乾燥した陽イオン交換樹脂「WK-1 3」と混合し、約30分間よく攪拌し、担体の表面にリ パーゼを均一にコーティングした。この固定化リパーゼ は、水分約6.1%含んでいた。反応基質として、上記 配合油を減圧乾燥し、水分を50ppmに調整した。固 定化リパーゼ300gを内径10cm、長さ50cmの ガラスカラムに充填し、カラム全体を60℃に保温し た。上記の配合油を60℃に加温し、ポンプで毎分5g を定量的に流し、60℃で連続的に酵素反応を行った。 カラムを通過した反応生成物は、常法に従い活性白土を 使用した脱色処理、真空水蒸気蒸留による脱臭処理を行 って精製した。このようにして得られた改質油の融点は 3 2. 5℃であり、フライ用ショートニングとして使用

できる物性であり、ドーナッツや揚げパンなどのフライ に適した融点であった。

#### 【0018】実施例2

マレーシア産の精製パームステアリン(RBDパームステアリン、融点53.5℃,よう素価26.2)35%,菜種白絞油(味の素株式会社製、よう素価117.5)35%及びマレーシア産の精製パーム核油(RBDパーム核油、融点27.5℃,よう素価18.0)30

%を配合した。この配合油の融点は50.0℃であった。次に、この配合油を実施例1と同様に酵素による改質を行い、融点29.3℃の改質油を得た。改質前の配合油と酵素改質油について、その物性をSFC(固体脂含量、基準油脂分析試験法(日本油化学会編)に記載)により評価した。その結果を第1表に示した。

[0019]

【表1】

第1表

	融点	SFC(固体脂含量)					
	(°C)	10.0℃	21. 1°C	26.7°C	33. 3℃	37. 8℃	
配合油 酵素改質油	50. 0 29. 3	40. 5 29. 9	28. 6 13. 5	26. 0 8. 9	22. 6 2. 1	18. 9	

【0020】表から明らかなように、配合油は融点が高く、37.8℃のSFCも18.9を示した。これは、人間の体温においても一部が融解せず、口の中に固体脂が残ることを意味している。これに対して、酵素改質油は融点も低く、SFCもマーガリン用の油脂として適当な数値を示した。すなわち、10.0℃のSFCは約30であり、低温での保型性維持に十分な数値(硬さ)を示し、33.3℃のSFCが2.1であり、人間の体温付近での良好な口溶け性があることを示している。

【0021】次に、この改質油を20℃に保存し、その結晶型の経時変化をX線回折により分析した。一般に、マーガリン用油脂として適した結晶型は、βプライム型と言われ、β型の結晶型の場合は、結晶が租大化するために、表面のざらつきやひび割れが起こり、マーガリン用油脂には適さないと言われている。パーム油及びパーム油由来の油脂は、結晶型がβ型になる傾向があり、マーガリン用油脂には適していないことは前述した通りである。配合油は、固化後速やかにその結晶型はβ型を示したが、酵素改質油脂は保存後2週間を経過した時点でもβプライム型を示し、マーガリン用油脂として適して

いることを示した。

#### 【0022】実施例3

マレーシア産の精製パームステアリン(RBDパームステアリン、融点53.0℃、よう素価28.9)とコーン油(味の素株式会社製、よう素価124.5、液体油)を各種の組成で配合した。また、この配合油を用いてリパーゼによる酵素改質法または化学的エステル交換法による改質を行った。なお、酵素改質は実施例1と日様の条件で実施し、化学的エステル交換法はナトリウムメチラートを使用した常法により実施し、反応終了後、精製(脱色、脱臭)したものを分析した。得られた各種油脂の物性を融点及びSFC(固体脂含量)で評価し、改質前の配合油脂の物性と共に第2表に示した。なお、コーン油25%、②はパームステアリン50%、コーン油55%、③はパームステアリン50%、コーン油55%、③はパームステアリン25%、コーン油75%のものをそれぞれ示す。

[0023]

【表2】

第2表

配合比	処理	融点	SFC(固体脂含量)				
		(°C)	10.0°C	21. 1°C	26.7°C	33. 3°C	37. 8℃
0	配合油のみ	49. 8	48. 5	34. 6	33. 1	27. 1	20. 9
	酵素改質	42. 0	35. 1	23. 8	20. 5	14. 5	8. 7
	化学的改質	46. 9	48. 5	29. 4	24. 5	17. 6	13. 8
2	配合油のみ	46. 6	23. 7	21. 4	20. 3	16. 5	12. 1
	酵素改質	26. 6	12. 6	9. 0	6. 4	4. 1	0. 5
	化学的改質	33. 0	23. 8	10. 9	7. 6	4. 9	2. 8
3	配合油のみ	40. 5	8. 9	8. 0	8. 0	6. 0	4. 4
	酵素改質	10. 5	3. 5	0	0	0	0
	化学的改質	12. 4	4. 4	0	0	0	0

### 【0024】実施例4

実施例3におけるパームステアリン75%、コーン油25%の配合比の各種油脂(配合油脂、酵素改質油脂、化学的エステル交換油脂)をフライ油に用いてドーナツを

フライした。このドーナツの官能評価(n=15,ブラインドテスト)に供した。官能評価パネルは、油脂及び食品の官能評価に精通している。なお、ドーナツの製造は、市販のドーナツミックス粉(日本製粉株式会社製,

商品名:ドーナツミックスCO2)を使用し、これに添付されている説明書に従って行った。結果を第3表に示した。

[0025]

【表3】

第3表

処 理	最もおいしいと評価した人数
配合油のみ 酵素改質 化学的改質	1 2 3

【0026】表から明らかなように、酵素改質油脂をフ

ライ油に用いて製造したドーナツが最もおいしいという 評価を得た。これは、酵素改質油脂の融点及びSFC (固体脂含量)がドーナッツの食感に適当であったため と考えられる。

[0027]

【発明の効果】本発明によれば、通常は殆ど食用に供されないパームステアリンを高い比率で含有し、食用に適した油脂が提供される。この油脂は、トランス酸を含有せず(配合で部分水添脂を使用して場合を除く)、栄養的に安全性が高い。また、酸化安定性も良好で、フライ用を中心としたショートニング、マーガリンの原料油として好適である。